(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出額公開番号 特開2002-356754 (P2002-356754A)

(43)公開日 平成14年12月13日(2002.12.13)

										•	
(51) Int.CL ⁷		識別記号		FΙ	·				Ť-7	'J-ド(参え	 5)
C 2 2 C	47/04			C 2	2 C	47/04			4	4 K O 2 C)
	14/00					14/00			Z		
	19/03					19/03			Z		
:	21/00				:	21/00		1	N		
:	29/06				:	29/06			Z		
			審查請求	未請求	請求	項の数35	OL	(全 %1)	頁)	最終頁に	:続く
(21) 出腹番号		特顧2002-76785(P2002-7	76785)	(71)	出旗人	000004	1064				
		•				日本碍	子株式	会社			
(22) 出顧日		平成14年3月19日(2002.3.	19)					市瑞稳区》	質田町	2番56号	
				(72)	発明者	來田	雅裕				
(31)優先権主	張番号	特顧2001-96250(P2001-9	36250)			愛知県	名古屋	市瑞穂区	頁田町	2番56号	Ħ
(32) 優先日		平成13年3月29日(2001.3.	29)			本码子	株式会	社内			
(33)優先権主	張国	日本 (JP)		(72)	発明者	新海	正幸				
		·				爱知県	名古墨	市瑞穂区多	買田町	2番56号	Ħ
				-		本碍子	株式会	社内			
				(74)	人野升	100088	616				
						弁理士	渡邉	—址			
										最終頁に	続く
				1							

(54) 【発明の名称】 複合材料の製造方法及び同製造方法により製造された複合材料

(57)【要約】

【課題】 製造工程を削減及び簡略化するとともに、大型・複雑形状を有する最終製品に関しても適用可能な、金属基、金属間化合物基、及び金属と金属間化合物が混合された状態をマトリックスとした複合材料の製造方法、並びに当該製造方法により製造された複合材料を提供する。

【解決手段】 分散材とマトリックスからなる複合材料の製造方法である。分散材の表面に金属被覆層を形成して金属被覆分散材を調製し、金属被覆分散材を所定形状に調整された治具に充填した後、充填された金属被覆滑とA1溶湯との反応を生起させてマトリックスを形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散材とマトリックスからなる複合材料の製造方法であって、該分散材の表面に金属被覆層を形成して金属被覆分散材を調製し、該金属被覆分散材を所定形状に調整された治具に充填した後、充填された該金属被覆分散材にA1溶湯を含浸することにより、該金属被覆層と該A1溶湯との反応を生起させて該マトリックスを形成することを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項2】 Niを、該Al溶湯と該Niとの合計量 に比して4質量%未満使用して、該分散材の平均粒径に 比して1%未満の厚みを有するNiからなる該金属被覆 層を形成し、該マトリックスの全体をAlとする請求項 1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項3】 Niを、該AI溶湯と該Niとの合計量に比して4質量%以上、42質量%未満使用して、該分散材の平均粒径に比して1%以上、8%未満の厚みを有するNiからなる該金属被覆層を形成し、該マトリックスの全体をAIとアルミナイド金属間化合物との混合物とする請求項1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項4】 Niを、該AI溶湯と該Niとの合計量に比して42質量%以上、87.8質量%以下使用して、該分散材の平均粒径に比して8%以上、26%以下の厚みを有するNiからなる該金属被覆層を形成し、該マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とする請求項1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項5】 Tiを、該AI溶湯と該Tiとの合計量 に比して2質量%未満使用して、該分散材の平均粒径に 比して1%未満の厚みを有するTiからなる該金属被覆 層を形成し、該マトリックスの全体をAIとする請求項 1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項6】 Tiを、該AI溶湯と該Tiとの合計量に比して2質量%以上、36.5質量%未満使用して、該分散材の平均粒径に比して1%以上、12%未満の厚みを有するTiからなる該金属被覆層を形成し、該マトリックスの全体をAIとアルミナイド金属間化合物との混合物とする請求項1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項7】 Tiを、該AI溶湯と該Tiとの合計量に比して36.5質量%以上、86質量%以下使用して、該分散材の平均粒径に比して12%以上、25%以下の厚みを有するTiからなる該金属被覆層を形成し、該マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とする請求項1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項8】 Nbを、該AI溶湯と該Nbとの合計量 に比して4質量%未満使用して、該分散材の平均粒径に 比して1%未満の厚み有するNbからなる該金属被覆層 を形成し、該マトリックスの全体をAIとする請求項1 に記載の複合材料の製造方法。

【請求項9】 Nbを、該Al溶湯と該Nbとの合計量 に比して4質量%以上、53質量%未満使用して、該分 散材の平均粒径に比して1%以上、12%未満の厚みを 有するNbからなる該金属被覆層を形成し、該マトリックスの全体をAlとアルミナイド金属間化合物との混合物とする請求項1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項10】 Nbを、該A1溶湯と該Nbとの合計 量に比して53質量%以上、92.4質量%以下使用し て、該分散材の平均粒径に比して12%以上、25%以 下の厚みを有するNbからなる該金属被覆層を形成し、 該マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とす る請求項1に記載の複合材料の製造方法。

【請求項11】 無電解メッキ、CVD、PVDとなる イオンプレーティング、スパッタリング、又は真空蒸着 のいずれかの方法により該金属被覆膜を形成する請求項 1~10のいずれか一項に記載の複合材料の製造方法。

【請求項12】 分散材とマトリックスからなる複合材料の製造方法であって、

該分散材の表面に金属酸化物被覆層を形成して金属酸化物被覆分散材を調製し、該金属酸化物被覆分散材を所定形状に調整された治具に充填した後、充填された該金属被覆分散材にA1溶湯を含浸することにより、該金属酸化物被覆層と該A1溶湯との反応を生起させて該マトリックスを形成することを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項13】 該分散材として繊維、粒子、ウィスカー、中空粒子、気孔が開気孔である多孔質体、又は気孔が閉気孔である多孔質体のうちいずれかの無機材料を用いる請求項1~12のいずれか一項に記載の複合材料の製造方法。

【請求項14】 殻厚が0.1~30μmである該中空 粒子を用いる請求項13に記載の複合材料の製造方法。

【請求項15】 Al_2O_3 、AlN、SiC、又は Si_3N_4 のいずれかの該無機材料を用いる請求項13又は14に記載の複合材料の製造方法。

【請求項16】 該複合材料に占める該分散材の体積率を20~80%とする請求項1~15のいずれか一項に記載の複合材料の製造方法。

【請求項17】 該金属被覆分散材を調製した後、該金属被覆分散材を治具に充填する前に、該金属被覆分散材に金属粉末を混合する請求項1~16のいずれか一項に記載の複合材料の製造方法。

【請求項18】 該分散材の平均粒径に対して0.05~80%である該金属粉末を用いる請求項17に記載の複合材料の製造方法。

【請求項19】 分散材とマトリックスからなる複合材料であって、

該分散材の表面に金属被覆層が形成されてなる金属被覆分散材が調製され、該金属被覆分散材が所定形状に調整された治具に充填され、充填された該金属被覆分散材に A 1 溶湯が含浸されることにより、該金属被覆層と該 A 1 溶湯との反応が生起され、該マトリックスが形成されてなることを特徴とする複合材料。

【請求項20】 該金属被覆層がNiであり、該Niの使用量が、該Al溶湯と該Niとの合計量に比して4質量%未満、該金属被覆層の厚さが該分散材の平均粒径の1%未満であるとともに、該マトリックスの全体がAlである請求項19に記載の複合材料。

【請求項21】 該金属被覆層がNiであり、該Niの使用量が、該AI溶湯と該Niとの合計量に比して4質量%以上、42質量%未満、該金属被覆層の厚さが該分散材の平均粒径の1%以上、8%未満であるとともに、該マトリックスの全体がAIとアルミナイド金属間化合物との混合物である請求項19に記載の複合材料。

【請求項22】 該金属被覆層がNiであり、該Niの使用量が、該Al溶湯と該Niとの合計量に比して42質量%以上、87.8質量%以下、該金属被覆層の厚さが該分散材の平均粒径の8%以上、26%以下であるとともに、該マトリックスの全体がアルミナイド金属間化合物である請求項19に記載の複合材料。

【請求項23】 該金属被覆層がTiであり、該Tiの使用量が、該Al溶湯と該Tiとの合計量に比して2質量%未満、該金属被覆層の厚さが該分散材の平均粒径の1%未満であるとともに、該マトリックスの全体がAlである請求項19に記載の複合材料。

【請求項24】 該金属被覆層がTiであり、該Tiの 使用量が、該AI溶湯と該Tiとの合計量に比して2質 ・量%以上、36.5質量%未満、該金属被覆層の厚さが 該分散材の平均粒径の1%以上、12%未満であるとと もに、該マトリックスの全体がAIとアルミナイド金属 間化合物との混合物である請求項19に記載の複合材 料。

【請求項25】 該金属被覆層がTiであり、該Tiの使用量が、該AI溶湯と該Tiとの合計量に比して36.5質量%以上、86質量%以下、該金属被覆層の厚さが該分散材の平均粒径の12%以上、25%以下であるとともに、該マトリックスの全体がアルミナイド金属間化合物である請求項19に記載の複合材料。

【請求項26】 該金属被覆層がNbであり、該Nbの使用量が、該A1溶湯と該Nbとの合計量に比して4質量%未満、該金属被覆層の厚さが該分散材の平均粒径の1%未満であるとともに、該マトリックスの全体がAIである請求項19に記載の複合材料。

【請求項27】 該金属被覆層がNbであり、該Nbの使用量が、該AI溶湯と該Nbとの合計量に比して4質量%以上、53質量%未満、該金属被覆層の厚さが該分散材の平均粒径の1%以上、12%未満であるとともに、該マトリックスの全体がAIとアルミナイド金属間化合物との混合物である請求項19に記載の複合材料。【請求項28】 該金属被覆層がNbであり、該Nbの使用量が、該AI溶湯と該Nbとの合計量に比して53質量%以上、92.4質量%以下、該金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の12%以上、25%以下であると

ともに、マトリックスの全体がアルミナイド金属間化合物である請求項19に記載の複合材料。

【請求項29】 分散材とマトリックスからなる複合材料であって、

該分散材の表面に金属酸化物被覆層が形成されてなる金属酸化物被覆分散材が調製され、該金属酸化物被覆分散材が所定形状に調整された治具に充填され、

充填された該金属被覆分散材にA1溶湯が含浸されることにより、該金属酸化物被覆層と該A1溶湯との反応が 生起され、該マトリックスが形成されてなることを特徴 とする複合材料。

【請求項30】 該分散材が繊維、粒子、ウィスカー、中空粒子、気孔が開気孔である多孔質体、又は気孔が閉気孔である多孔質体のうちいずれかの無機材料である請求項19~29のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項31】 該中空粒子の殻厚が0.1~30μm である請求項30に記載の複合材料。

【請求項32】 該無機材料が $A1_2O_3$ 、A1N、SiC、Xは Si_3N_4 のいずれかである請求項30Xは31 に記載の複合材料。

【請求項33】 該複合材料に占める該分散材の体積率が20~80%である請求項19~32のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項34】 該金属被覆分散材が調製された後、該金属被覆分散材が治具に充填される前に、該金属被覆分散材に金属粉末が混合される請求項19~33のいずれか一項に記載の複合材料。

【請求項35】 該金属粉末の平均粒径が該分散材の平均粒径の0.05~80%である請求項34に記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は分散材とマトリックスにより構成される複合材料の製造方法、及び同製造方法により製造される複合材料に関する。

[0002]

【従来の技術】 複合材料とは、複数素材を巨視的に混合した組成集合体であり、各素材の持つ機械特性を相補的に利用して、単独素材では実現できなかった特性発現を可能にしたものである。基本的には、材料と材料を組み合わせる技術手法であり、マトリックスと分散材、使用目的、又はコスト等により、種々の組み合わせが存在する

【0003】 その中でも金属基複合材料、及び金属間化合物基複合材料とは、A1、Ti、Ni 、Nb等の金属、若しくはTiA1、 Ti_3A1 、 $A1_3Ti$ 、NiA1、 Ni_3A1 、 Ni_2A1_3 、 $A1_3Ni$ 、 Nb_3A1 、 Nb_2A1 、 $A1_3Nb$ 等の金属間化合物をマトリックスとし、セラミックス等の無機材料を分散材として複合材料化されたものである。従って、金属基複合材料、及び

金属間化合物基複合材料は、軽量且つ高強度を有するといった特性を生かし、宇宙・航空分野や自動車産業へ、また特に金属基複合材料においては近年、低熱膨張及び高熱伝導を有する特性を生かし、電子デバイスに代表されるようなエレクトロニクス分野等の多方面への利用が図られている材料である。

【0004】 金属間化合物基複合材料の製造方法としては、予め金属間化合物粉末をメカニカルアロイング (MA)等にて製造し、分散材となる繊維及び/又は粒子等とともに、高温・高圧条件下においてホットプレス (HP)若しくは熱間等方圧成形 (HIP)する方法が挙げられる。また、金属基複合材料の製造方法としても固相法となる高温・高圧条件下においてホットプレス (HP)若しくは熱間等方圧成形 (HIP)する方法 や、液相法となる溶融金属を含浸させる加圧含浸法や溶湯鍛造法等のように高圧を必要とする方法を挙げることができる。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】 金属基複合材料、及び金属間化合物基複合材料を製造する従来の製造方法における問題点として、緻密な複合材料の製造を行うためには、HP及びHIP等の製造方法によって高温・高圧を負荷し、緻密なマトリックスを形成する必要性があることの他、製造装置の性能や規模に制約があり、大型、或いは複雑形状の複合材料の製造が極めて困難であるとともに、最終製品の形状を考慮したニアネットシェイプ化を行うことができず、その後の工程において機械加工処理が必要となるといった問題点をも有している。

【0006】 また、金属間化合物基複合材料の製造における前処理工程として、予めMA等により金属間化合物粉末を合成する工程が必要であり、製造工程の多段階・煩雑化といった問題点を有している。従って、上述のように、従来の金属基複合材料、及び金属間化合物基複合材料の製造においては多段階に渡る工程が必要であるとともに、高温・高圧条件下において行う製造方法であるために極めて高コストな製造方法である。

【0007】 これらの問題を解消すべく、特許第2609376号公報、特開平9-227969号公報においては、A1等により還元可能な金属酸化物等からなる予備成形体を用い、その表面層中において液状のA1等と反応させ、その場合成にてアルミナイド金属間化合物、及び酸化物(特にA1₂O₃)を合成させる複合材料の製造方法が開示されている。しかしながら、特許第2609376号公報、及び、特開平9-227969号公報に示される製造方法によれば、得られる複合材料中に分散される分散材の種類が限定されるために、目的となる材料設計が特定の組み合わせに限定され、複合材料特性を変化させることが困難となる。また、用いる材料の比率を厳密に制御しなければ、金属酸化物等、又はA1等が残存してしまうといった問題点をも有している。

更には、瞬時に大量の反応熱を生ずるため、反応制御が 困難な場合がある。

【0008】 一方、複合材料の中でも、多数の気孔を有する多孔質な複合材料(以下、「多孔質複合材料」と記す。)は緻密な微構造を有する複合材料(以下、「緻密質複合材料」と記す。)に比して軽量であるとともに、各種の複合化効果が発揮されている。また、一般的に、マトリックスに気孔を導入した場合、気孔率の増加とともにその材料は軽量化されるが、強度、ヤング率等の機械的特性は低下していく。

【0009】 また従来、中空粒子をA1等の金属と複 合化することにより、上記のように軽量化を図る試みが なされていたが、その製造プロセスは、A1等の金属を 中空粒子どうしの間隙に含浸する際に加圧操作を要する 加圧含浸法が主なものであった。しかしながら、加圧含 浸法によると、A 1等の金属を含浸する際に中空粒子に つぶれや破断等の不具合が生じ易いという問題点があっ た。すなわち、溶湯の含浸圧力が高い場合には、中空粒 子が溶湯の静水圧によって破壊されてしまい、中空粒子 内部に溶湯が含浸されることにより、得られる製品を軽 量化することができなかったり、また、中空粒子の破壊 を抑制するために溶湯の含浸圧力を低下させた場合に は、溶湯が中空粒子の間隙に上手く充填されず、巣が入 る等の内部欠陥等が生ずる場合があった。このため、加 圧含浸法によって得られた複合材料には、軽量である等 の期待された特性が付与されていない場合や、比強度・ 比弾性率の向上等がなされていない場合もあった。

【0010】 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、製造工程を削減及び簡略化するとともに、大型・複雑形状を有する最終製品に関しても適用可能な、金属基、金属間化合物基、及び金属と金属間化合物が混合された状態をマトリックスとした複合材料の製造方法、並びに当該製造方法により製造された複合材料を提供することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、分散材とマトリックスからなる複合材料の製造方法であって、該分散材の表面に金属被覆層を形成して金属被覆分散材を調製し、該金属被覆分散材を所定形状に調整された治具に充填した後、充填された該金属被覆份散材にA1溶湯を含浸することにより、該金属被覆層と該A1溶湯との反応を生起させて該マトリックスを形成することを特徴とする複合材料の製造方法が提供される。

【0012】 本発明においては、Niを、Al溶湯と Niとの合計量に比して4質量%未満使用して、分散材 の平均粒径に比して1%未満の厚みを有するNiからな る金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をAlとす ることが好ましく、またNiを、Al溶湯とNiとの合 計量に比して4質量%以上、42質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%以上、8%未満の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をAlとアルミナイド金属間化合物との混合物とすることも好ましく、同様にNiを、Al溶湯とNiとの合計量に比して42質量%以上、87.8質量%以下使用して、分散材の平均粒径に比して8%以上、26%以下の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることも好ましい。

【0013】 一方、本発明においては、Tiを、Al溶湯とTiとの合計量に比して2質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%未満の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をAlとすることが好ましく、またTiを、Al溶湯とTiとの合計量に比して2質量%以上、36.5質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%以上、12%未満の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をAlとアルミナイド金属間化合物との混合物とすることも好ましく、同様にTiを、Al溶湯とTiとの合計量に比して36.5質量%以上、86質量%以下使用して、分散材の平均粒径に比して12%以上、25%以下の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることも好ましい。

【0014】 更に、本発明においては、Nbを、A1 溶湯とNbとの合計量に比して4質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%未満の厚み有するNbからなる金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をA1とすることが好ましく、またNbを、A1溶湯とNbとの合計量に比して4質量%以上、53質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%以上、12%未満の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をA1とアルミナイド金属間化合物との混合物とすることも好ましく、同様にNbを、A1溶湯とNbとの合計量に比して53質量%以上、92.4質量%以下使用して、分散材の平均粒径に比して12%以上、25%以下の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成し、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることも好ましい。

【0015】 本発明においては、無電解メッキ、CVD、PVDとなるイオンプレーティング、スパッタリング、又は真空蒸着のいずれかの方法により金属被覆膜を形成することが好ましい。

【0016】 一方、本発明によれば、分散材とマトリックスからなる複合材料の製造方法であって、該分散材の表面に金属酸化物被覆層を形成して金属酸化物被覆分散材を調製し、該金属酸化物被覆分散材を所定形状に調整された治具に充填した後、充填された該金属被覆分散材にA1溶湯を含浸することにより、該金属酸化物被覆

層と該A1溶湯との反応を生起させて該マトリックスを 形成することを特徴とする複合材料の製造方法が提供さ れる。

【0017】 本発明においては、分散材として繊維、粒子、ウィスカー、中空粒子、気孔が開気孔である多孔質体、又は気孔が閉気孔である多孔質体のうちいずれかの無機材料を用いることが好ましく、更に、殻厚が $0.1\sim30\mu$ mである中空粒子を用いることが好ましい。なお、 $A1_2O_3$ 、AIN、SiC、又は Si_3N_4 のいずれかの無機材料を用いることが好ましい。

【0018】 本発明においては、複合材料に占める分散材の体積率を20~80%とすることが好ましい。一方、金属被覆分散材を調製した後、金属被覆分散材を治具に充填する前に、金属被覆分散材に金属粉末を混合することが好ましく、また、分散材の平均粒径に対して0.05~80%である金属粉末を用いることが好ましい

【0019】 一方、本発明によれば、分散材とマトリックスからなる複合材料であって、該分散材の表面に金属被覆層が形成されてなる金属被覆分散材が調製され、該金属被覆分散材が所定形状に調整された治具に充填され、充填された該金属被覆分散材にAI溶湯が含浸されることにより、該金属被覆層と該AI溶湯との反応が生起され、該マトリックスが形成されてなることを特徴とする複合材料が提供される。

【0020】 本発明においては、金属被覆層がNiであり、Niの使用量がAl溶湯とNiとの合計量に比して4質量%未満、金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の1%未満であるとともに、マトリックスの全体がAlであることが好ましく、また、Niの使用量がAl溶湯とNiとの合計量に比して4質量%以上、42質量%未満、金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の1%以上、8%未満であるとともに、マトリックスの全体がAlとアルミナイド金属間化合物との混合物であることも好ましく、同様に、Niの使用量がAl溶湯とNiとの合計量に比して42質量%以上、87.8質量%以下、金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の8%以上、26%以下であるとともに、マトリックスの全体がアルミナイド金属間化合物であることも好ましい。

【0021】 一方、本発明においては、金属被覆層が Tiであり、Tiの使用量がA1溶湯とTiとの合計量 に比して2質量%未満、金属被覆層の厚さが分散材の平 均粒径の1%未満であるとともに、マトリックスの全体 がA1であることが好ましく、また、Tiの使用量がA 1溶湯とTiとの合計量に比して2質量%以上、36. 5質量%未満、金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の 1%以上、12%未満であるとともに、マトリックスの 全体がA1とアルミナイド金属間化合物との混合物であ ることも好ましく、同様に、Tiの使用量がA1溶湯と Tiとの合計量に比して36.5質量%以上、86質量 %以下、金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の12%以上、25%以下であるとともに、マトリックスの全体がアルミナイド金属間化合物であることも好ましい。

【0022】 更に、本発明においては、金属被覆層がNbであり、Nbの使用量がA1溶湯とNbとの合計量に比して4質量%未満、金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の1%未満であるとともに、マトリックスの全体がA1であることが好ましく、また、Nbの使用量がA1溶湯とNbとの合計量に比して4質量%以上、53質量%未満、金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の1%以上、12%未満であるとともに、マトリックスの全体がA1とアルミナイド金属間化合物との混合物であることも好ましく、同様に、Nbの使用量がA1溶湯とNbとの合計量に比して53質量%以上、92.4質量%以下、金属被覆層の厚さが分散材の平均粒径の12%以上、25%以下であるとともに、マトリックスの全体がアルミナイド金属間化合物であることも好ましい。

【0023】 一方、本発明によれば、分散材とマトリックスからなる複合材料であって、該分散材の表面に金属酸化物被覆層が形成されてなる金属酸化物被覆分散材が調製され、該金属酸化物被覆分散材が所定形状に調整された治具に充填され、充填された該金属被覆分散材にA1溶湯が含浸されることにより、該金属酸化物被覆層と該A1溶湯との反応が生起され、該マトリックスが形成されてなることを特徴とする複合材料が提供される。【0024】 本発明においては、分散材が繊維、粒

子、ウィスカー、中空粒子、気孔が開気孔である多孔質体、又は気孔が閉気孔である多孔質体、又は気孔が閉気孔である多孔質体のうちいずれかの無機材料であることが好ましく、更に、中空粒子の殼厚が $0.1\sim30\mu$ mであることが好ましい。なお、前記無機材料が $A1_2O_3$ 、A1N、SiC、又は Si_3N_4 のいずれかであることが好ましい。

【0025】 本発明においては、複合材料に占める分散材の体積率が20~80%であることが好ましい。一方、金属被覆分散材が調製された後、該金属被覆分散材が治具に充填される前に、該金属被覆分散材に金属粉末が混合されることが好ましく、また、前記金属粉末の平均粒径が分散材の平均粒径の0.05~80%であることが好ましい。

[0026]

【発明の実施の形態】 以下、本発明を実施態様に基づき詳しく説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されるものではない。

【0027】 本発明の第1の側面は、分散材とマトリックスからなる複合材料の製造方法であって、分散材の表面に予め金属被覆層を形成し、得られた金属被覆分散材を所定形状に調整された治具に充填し、次いで、充填された金属被覆分散材にA1溶湯を含浸することにより、金属被覆層とA1溶湯との反応を生起させて、in-situ(その場)合成でマトリックスを形成するこ

とを特徴とする複合材料の製造方法に関するものである。すなわち、自己燃焼反応等の反応によりマトリックスの形成が進行するため、従来の製造方法であるHP若しくはHIPのような複合材料の製造に際して課していた条件によらず、無加圧浸透による複合材料の製造が可能である。以下、更にその詳細について説明する。

【0028】 本発明においては、A1溶湯と金属被覆層との反応により、反応系内が瞬間的に高温に保持される。このため、A1溶湯が反応を生起しながら分散材間隙中に無加圧浸透され、高圧を負荷せずに緻密な複合材料を製造することが可能である。従って、製造装置の性能上困難であった大型、及び/又は複雑な形状を有する複合材料の製造が可能となる。

【0029】 例えば、分散材の表面にNi、Ti、Nbのいずれかにより金属被覆層を形成して作製、及び成形後にAl溶湯を含浸すると、Al溶湯と金属被覆層が反応し、Al溶湯の分散材に対する濡れ性が向上する。このときの反応の代表例を下記式(数1~数3)に示す。

[0030]

【数1】3Al+Ni→Al₃Ni:ΔH₂₉₈=-150 kJ/mol

ΔH: 生成反応熱(ΔH<0にて発熱反応)

[0031]

【数2】3Al+Ti→Al₃Ti:ΔH₂₉₈=-146 kJ/mol

ΔH:生成反応熱(ΔH<0にて発熱反応)

[0032]

【数3】3Al+Nb→Al₃Nb:ΔH₂₉₈=-160 kJ/mol

ΔH: 生成反応熱 (ΔH<0にて発熱反応)

【0033】 上記式において示す通り、このときの反応は化合物生成熱を伴った発熱反応であり、本発明の製造方法においてはこの反応熱を利用することによって、複合材料の形成が推進されることになる。従って、HP等においてより緻密な複合材料を製造するために必要であった高温・高圧力条件は不必要となるため、製造装置の性能上困難であった大型及び/又は複雑な形状を有する複合材料の製造が可能となる。

【0034】 なお、分散材に被包形成する金属被覆層の厚さ、及び用いる金属の量を厳密に規定した場合、分散材の周囲に形成されるマトリックスの組成を制御することが可能である。すなわち、マトリックスをA1を主成分とすること、又はA1と金属間化合物との混合物とすること、或いはマトリックス全体をアルミナイド金属間化合物にすることが可能であり、製造され得る複合材料の使用目的等に応じて適宜マトリックスを選択すればよい。

【0035】 また、特許第2609376号公報、及び、特開平9-227969号公報に示される製造方法

とは異なり、in-situで合成するのはマトリックスのみである。従って、分散材の種類については自由に選択可能であり、所望の特性を有する複合材料を任意に選択し、且つ、所望の物理的特性を有する複合材料を製造することができる。更に、分散材の種類、及び使用量を任意に選択・設定することにより、反応熱を制御することも容易であるために、工業的な製造工程にも適用可能である。

【0036】 本発明においては、NiをAi溶湯とNiとの合計量に比して4質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%未満の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成し、反応により形成されるマトリックスの全体をAiとすることが好ましい。なお、Niの使用量はAi溶湯とNiとの合計量に比して3.5質量%未満であることが更に好ましく、3質量%未満であることが特に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均粒径に比して0.8%未満であることが更に好ましく、0.7%未満であることが特に好ましい。

【0037】 Niの使用量をAl溶湯とNiとの合計量に比して4質量%以上使用して、分散材の平均粒径に比して1%以上の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックス中にNiとAlから生成される金属間化合物の残存量が、体積率で概ね1.0%以上となり、マトリックスの全体を均質なAlとすることが困難となるために好ましくない。なお、本発明の特徴である反応熱を利用するためには、Niの使用量をAl溶湯とNiとの合計量に比して1質量%以上、及び、金属被覆層の厚みを分散材の平均粒径に比して0.28%以上とすればよい。

【0038】 なお、本発明でいう「マトリックスの全 体をA1とする」とは、分散材の表面の金属被覆層の厚 みと量を制御することにより、マトリックスの全体を積 極的にAlとすることを意味する。ただし、この場合マ トリックスを構成するAlには、不可避的に生成される 金属間化合物相が若干混在しているが、マトリックスに 占める割合が、体積率で概ね3%以下であれば、マトリ ックスの全体がAlにより構成されているものとした。 【0039】 Niを、Al溶湯とNiとの合計量に比 して4質量%以上、42質量%未満使用して、分散材の 平均粒径に比して1%以上、8%未満の厚みを有するN iからなる金属被覆層を形成し、反応により形成される マトリックスの全体をAIとアルミナイド金属間化合物 との混合物とすることが好ましい。なお、Niの使用量 はA1溶湯とNiとの合計量に比して6~40質量%で あることが更に好ましく、8~38質量%であることが 特に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均 粒径に比して2~7%であることが更に好ましく、3~ 6%であることが特に好ましい。

【0040】 Niの使用量をAl溶湯とNiとの合計 量に比して4質量%未満使用して、分散材の平均粒径に 比して1%未満の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をAlとアルミナイド金属間化合物との混合物とすることが困難となるために好ましくない。一方、Niの使用量をAl溶湯とNiとの合計量に比して42質量%以上使用して、分散材の平均粒径に比して8%以上の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成した場合にも同様に、マトリックスの全体をAlとアルミナイド金属間化合物との混合物とすることが困難となるために好ましくない。

【0041】 なお、本発明でいう「マトリックスの全体をA1とアルミナイド金属間化合物との混合物とする」とは、分散材の表面の金属被覆層の厚みと量を制御することにより、マトリックスの全体を積極的にA1とアルミナイド金属間化合物相が混在した状態とすることを意味する。

【0042】 Niを、Al溶湯とNiとの合計量に比して42質量%以上、87.8質量%以下使用して、分散材の平均粒径に比して8%以上、26%以下の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成し、反応により形成されるマトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることが好ましい。なお、Niの使用量はAl溶湯とNiとの合計量に比して45~85質量%であることが更に好ましく、48~83質量%であることが特に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均粒径に比して10~24%であることが更に好ましく、12~22%であることが特に好ましい。

【0043】 Niの使用量をA1溶湯とNiとの合計量に比して42質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して8%未満の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることが困難となるために好ましくない。一方、Niの使用量をA1溶湯とNiとの合計量に比して87.8質量%超使用して、分散材の平均粒径に比して26%超の厚みを有するNiからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることが困難となり、マトリックス中に金属被覆層たる金属が多量に、具体的には体積率で5%超残存してしまうために好ましくない。

【 0 0 4 4 】 ここで、金属間化合物の特徴の一つである脆性的な挙動を、延性を有する若干の金属被覆層を残存させることにより改善するという効果を狙い、マトリックス中に残存する金属の量が体積率で5%以下であれば問題なく適用することができる。

【0045】 なお、本発明でいう「マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とする」とは、分散材の表面の金属被覆層の厚みと量を制御することにより、マトリックスの全体を積極的にアルミナイド金属間化合物とすることを意味する。ただし、この場合マトリックスを構成するアルミナイド金属間化合物には、不可避的に残留する金属被覆層たる金属が若干混在している場合も

想定されるが、マトリックスに占める割合が、体積率で 概ね3%以下であれば、マトリックスの全体がアルミナ イド金属間化合物により構成されているものとした。

【0046】 本発明においては、TiをA1溶湯とTiとの合計量に比して2質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%未満の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成し、反応により形成されるマトリックスの全体をA1とすることが好ましい。なお、Tiの使用量はA1溶湯とTiとの合計量に比して1.5質量%未満であることが更に好ましく、1質量%未満であることが特に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均粒径に比して0.9%未満であることが更に好ましく、0.8%未満であることが特に好ましい。

【0047】 Tiの使用量をA1溶湯とTiとの合計量に比して2質量%以上使用して、分散材の平均粒径に比して1%以上の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックス中にTiとA1から生成される金属間化合物の残存量が、体積率で概ね3%以上となり、マトリックスの全体を均質なA1とすることが困難となるために好ましくない。なお、本発明の特徴である反応熱を利用するためには、Tiの使用量をA1溶湯とTiとの合計量に比して0.5質量%以上、及び、金属被覆層の厚みを分散材の平均粒径に比して0.27%以上とすればよい。

【0048】 Tiを、A1溶湯とTiとの合計量に比して2質量%以上、36.5質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%以上、12%未満の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成し、反応により形成されるマトリックスの全体をA1とアルミナイド金属間化合物との混合物とすることが好ましい。なお、Tiの使用量はA1溶湯とTiとの合計量に比して4~34質量%であることが更に好ましく、6~32質量%であることが特に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均粒径に比して2~10%であることが更に好ましく、3~8%であることが特に好ましい。

【0049】 Tiの使用量をAl溶湯とTiとの合計量に比して2質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%未満の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をAlとアルミナイド金属間化合物との混合物とすることが困難となるために好ましくない。一方、Tiの使用量をAl溶湯とTiとの合計量に比して36.5質量%以上使用して、分散材の平均粒径に比して12%以上の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成した場合にも同様に、マトリックスの全体をAlとアルミナイド金属間化合物との混合物とすることが困難となるために好ましくない。

【0050】 Tiを、A1溶湯とTiとの合計量に比して36.5質量%以上、86質量%以下使用して、分散材の平均粒径に比して12%以上、25%以下の厚み

を有するTiからなる金属被覆層を形成し、反応により 形成されるマトリックスの全体をアルミナイド金属間化 合物とすることが好ましい。なお、Tiの使用量はAI 溶湯とTiとの合計量に比して38~84質量%である ことが更に好ましく、40~82質量%であることが特 に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均粒 径に比して14~23%であることが更に好ましく、1 6~20%であることが特に好ましい。

【0051】 Tiの使用量をA1溶湯とTiとの合計量に比して36.5質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して12%未満の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることが困難となるために好ましくない。一方、Tiの使用量をA1溶湯とTiとの合計量に比して86質量%超使用して、分散材の平均粒径に比して25%超の厚みを有するTiからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることが困難となり、マトリックス中に金属被覆層たる金属が多量に、具体的には体積率で5%超残存してしまうために好ましくない。

【0052】 ここで、金属間化合物の特徴の一つである脆性的な挙動を、延性を有する若干の金属被覆層を残存させることにより改善するという効果を狙い、マトリックス中に残存する金属の量が体積率で5%以下であれば問題なく適用することができる。

【0053】 本発明においては、NbをA1溶湯とNbとの合計量に比して4質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%未満の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成し、反応により形成されるマトリックスの全体をA1とすることが好ましい。なお、Nbの使用量はA1溶湯とNbとの合計量に比して3.5質量%未満であることが更に好ましく、3質量%未満であることが特に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均粒径に比して0.8%未満であることが更に好ましく、0.7%未満であることが特に好ましい。

【0054】 Nbの使用量をA1溶湯とNbとの合計量に比して4質量%以上使用して、分散材の平均粒径に比して1%以上の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックス中にNbとA1から生成される金属間化合物の残存量が、体積率で概ね3%以上となり、マトリックスの全体を均質なA1とすることが困難となるために好ましくない。なお、本発明の特徴である反応熱を利用するためには、Nbの使用量をA1溶湯とNbとの合計量に比して0.9質量%以上、及び、金属被覆層の厚みを分散材の平均粒径に比して0.26%以上とすればよい。

【0055】 Nbを、A1溶湯とNbとの合計量に比して4質量%以上、53質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%以上、12%未満の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成し、反応により形成され

るマトリックスの全体をA1とアルミナイド金属間化合物との混合物とすることが好ましい。なお、N bの使用量はA1 溶湯とN bとの合計量に比して $6\sim50$ 質量%であることが更に好ましく、 $8\sim48$ 質量%であることが特に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均粒径に比して $2\sim11$ %であることが更に好ましく、 $3\sim10$ %であることが特に好ましい。

【0056】 Nbの使用量をA1溶湯とNbとの合計量に比して4質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して1%未満の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をA1とアルミナイド金属間化合物との混合物とすることが困難となるために好ましくない。一方、Nbの使用量をA1溶湯とNbとの合計量に比して53質量%以上使用して、分散材の平均粒径に比して12%以上の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成した場合にも同様に、マトリックスの全体をA1とアルミナイド金属間化合物との混合物とすることが困難となるために好ましくない。

【0057】 Nbを、A1溶湯とNbとの合計量に比して53質量%以上、92.4質量%以下使用して、分散材の平均粒径に比して12%以上、25%以下の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成し、反応により形成されるマトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることが好ましい。なお、Nbの使用量はA1溶湯とNbとの合計量に比して55~90質量%であることが更に好ましく、58~87質量%であることが特に好ましい。また、金属被覆層の厚みは分散材の平均粒径に比して14~23%であることが更に好ましく、15~20%であることが特に好ましい。

【0058】 Nbの使用量をA1溶湯とNbとの合計量に比して53質量%未満使用して、分散材の平均粒径に比して12%未満の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることが困難となるために好ましくない。一方、Nbの使用量をA1溶湯とNbとの合計量に比して25%超の厚みを有するNbからなる金属被覆層を形成した場合には、マトリックスの全体をアルミナイド金属間化合物とすることが困難となり、マトリックス中に金属被覆層たる金属が多量に、具体的には体積率で5%超残存してしまうために好ましくない。

【0059】 ここで、金属間化合物の特徴の一つである脆性的な挙動を、延性を有する若干の金属層を残存させることにより改善するという効果を狙い、マトリックス中に残存する金属の量が体積率で5%以下であれば問題なく適用することができる。

【0060】 ここで、製造された複合材料の物理的特性に着目すると、一例を挙げると、分散材の種類及び粒子体積率が同一であれば、マトリックス中のA1含有量が多いほど、熱伝導率・熱膨張係数・破壊靭性値は高く

なる。また、分散材の種類を変化した場合、熱伝導率は Si₃N₄、AlN、SiCの順、熱膨張係数はSi ₃N₄、SiC、AlNの順に高くなる。従って、本発明 の複合材料の製造方法によれば、使用する分散材や金属 等の種類や量を適宜選択することによって、所望の物理 的特性を有する複合材料を簡便に製造することが可能で ある。

【0061】 次に、製造方法の一例を挙げて本発明の詳細を説明する。まず、所定の形状を有する分散材を用意し、所定の手段によって当該分散材の表面に金属被覆層を形成する。このとき、本発明においては無電解メッキ、CVD、PVDとなるイオンプレーティング、スパッタリング、又は真空蒸着のいずれかの方法により金属被覆膜を形成することが好ましい。これらの方法を用いることにより、金属被覆層を適当な厚さに設定することが可能であり、前述の如く、マトリックスの種類をA1を主成分とするものからアルミナイド金属間化合物であるものへと、適宜制御することが可能となる。

【0062】 また、本発明によれば、同じく分散材とマトリックスからなる複合材料の製造方法であって、分散材の表面に金属酸化物被覆層を形成して金属被覆分散材を調製し、当該金属被覆分散材を所定形状に調整された治具に充填した後、充填された金属被覆分散材にA1溶湯を含浸することにより、金属酸化物被覆層とA1溶湯に反応を生起させてマトリックスを形成することを特徴とする複合材料の製造方法が提供される。すなわち、前述の金属被覆層に代えて、金属酸化物被覆層を形成することによっても、マトリックスがin-situ合成されてなる複合材料を製造することができる。なお、ここで用いる金属酸化物被覆層は、含浸するA1と反応性を示す化合物、すなわち、A1により還元可能な化合物からなるものであればよい。

【0063】 更に、本発明においては分散材として繊維、粉末、ウィスカー、中空粒子、気孔が開気孔である多孔質体、又は気孔が閉気孔である多孔質体のうちいずれかの無機材料を用いることが好ましい。このような無機材料を用いることにより、最終製品としての使用用途に沿った強度や特徴を有する複合材料を製造することができる。

【0064】 なお、本発明において、分散材として中空粒子を用いた場合、得られる複合材料を低密度にして軽量化することができ、且つ、優れた断熱性・衝撃吸収性等の特性を付与することができる。また、用いる中空粒子の殻厚を適度に調整することによって、得られる複合材料の比強度・比弾性率を向上させ、熱膨張率の低減をも図ることができる。すなわち、通常、気孔を導入することにより作製された多孔質複合材料は、強度及びヤング率が低下し易くなる。しかし、本発明においては分散材として中空粒子を使用し、当該中空粒子の殻厚が適当であるものを用いて多孔質複合材料とすることによ

り、多孔質複合材料の軽量性を重視しつつ、強度・ヤング率等の物性値の低下を抑制することができ、比強度・ 比弾性率が向上した多孔質複合材料を提供することが可能である。

【0065】 また、本発明においては、治具に充填された金属被覆分散材に、A1溶湯を無加圧浸透させることから、中空粒子につぶれや破断等の不具合が生じ難く、得られた多孔質複合材料には期待された特性(軽量、高断熱性、高衝撃吸収性等)が付与される。更に、最終製品の形状を考慮したニアネットシェイプ化が可能であることから、製造工程の削減が可能であり、製造コストの削減が同時に達成される。

【0066】 なお、本発明においては前述の中空粒子として、殻厚が $0.1\sim30\mu$ mである中空粒子を用いることが好ましく、 $0.5\sim10\mu$ mである中空粒子を用いることが更に好ましい。殻厚が 0.1μ m未満である中空粒子を用いた場合には、得られる複合材料の強度やヤング率が低くなり、殻厚が 30μ m超である中空粒

子を用いた場合には、軽量化が阻害される場合があるために好ましくない。なお、本発明において使用される中空粒子としてはシラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、フライアッシュ、ジルコニアバルーン、アルミナバルーン、カーボンバルーン等を挙げることができる。

【0067】 また、本発明においては、 $A1_2O_3$ 、A1N、SiC、 Si_3N_4 のいずれかを無機材料として使用することが好ましい。複合材料は、それを構成するマトリックスと分散材との組み合わせにより、種々の特性を示すことになる。表1に、各種の無機材料からなる分散材を使用して製造した複合材料の代表的な特徴を示す。このように、種々の無機材料を分散材として選択することによって、用途に応じた複合材料を適宜製造することができる。

【0068】 【表1】

分散材	左記分散材を使用して製造した金属間化合物基複合 材料の特徴							
Al ₂ O ₃	動酸化性、高強度、耐磨耗性、低熱膨張							
ΛIN	高熱伝導性、高強度、耐磨耗性、低熱膨張							
SiC	高熱伝導性、導電性、高強度、耐磨耗性、低熱膨張							
Si ₃ N ₄	高強度、耐磨耗性、低熱膨張							

【0069】 次いで、前記金属被覆分散材を所定の治具中に充填し、その上にAI(市販の純AI)を設置する。このとき用いるAIは純AIに限らず、約90%以上の純度であれば差し支えなく使用することができ、また、各種AI合金を使用してもよい。続いて真空下でAIが溶解する温度(約660℃)より数十℃上となる約700℃まで加熱し、金属被覆分散材の間隙にAI溶湯を含浸する。この際に、金属被覆分散材の間隙にAI溶湯を含浸する。この際に、金属被覆層とAI溶湯との反応に誘起された毛細管浸透が生じて、目的とする複合材料のマトリックスが瞬時に合成される。マトリックスの合成自体は非常に短時間にて完了するため、具体的には数分程度の時間にて十分なものである。

【0070】 更に、反応が終了した後に、得られた複合材料のマトリックスの均質化及び安定化を図るために、必要に応じて等温保持や加熱保持を行ってもよい。このときの保持温度及び保持時間は材料系によって若干左右されるが、反応が生じた温度と同一な温度から約400~500℃程度高い温度が好ましく、また保持時間

としては30分程度から場合によって数時間施してもよい。

【0071】 製造する複合材料のマトリックスの全てをアルミナイド金属間化合物とする場合、前記含浸する A1 溶湯と金属被覆層を形成する金属は、表2に基づく 組成からなるアルミナイド金属間化合物となるように調合を行えばよい。目的とするアルミナイド金属間化合物 に関しては、例えばTi-A1系についてみてみると、代表的にはA1-rich側から $A1_3Ti$ 、TiA1、 Ti_3A1 03相が存在し、これらの単相材及び2相材等が得られることから、必要となる材料特性に応じてマトリックスとなる金属間化合物を選択することができる。表2に示す割合に従ってA1と各種金属粉末を反応させることにより、マトリックスを低融点のA1から、高融点のアルミナイド金属間化合物へと置換することができる。

[0072]

【表2】

材料系	金属間化合物	融点(℃)	A l 組成(質量%)
	AlaNi	854	58
Al-Ni	Ni2Al3	1133	40~44.7
A NI	NIAI	1638	23.5~36
	Ni ₃ Al	1385	12.2~15
	Al ₃ Ti	1350	62.5~63.5
A1-Ti	TIAI	1480	34~56.2
<u> </u>	Ti ₃ Al	1180	14~23
	Al ₃ Nb	1680	45~47
Al-Nb	Nb ₂ Al	1940	12~17
	Nb ₃ Al	2060	7.6~8.8

【0073】 すなわち、アルミナイド金属間化合物を予め調製する工程が不要になるとともに、A1の融点域において強度低下等の現象を起こさない複合材料を製造することができる。なお、反応にともなうA1のアルミナイド金属間化合物への置換に関しては、微視的な残存A1による強度低下等の特性面での劣化が生じないものであれば問題はない。具体的には、X線回折若しくは後述するDTA等の熱分析にて残存A1のピークが確認されないものであれば差し支えないものである。

【0074】 本発明においては、最終製品である複合材料に占める分散材の体積率を20~80%とすることが好ましく、25~75%とすることが更に好ましく、30~70%とすることが特に好ましい。分散材の体積率が20%未満の場合には複合材料として十分な強度を発現することができず、また、80%を超える場合にはA1溶湯の含浸に不具合が生じ、アルミナイド金属間化合物への合成が困難となるからである。従って、本発明は一般的な複合材料を構成する分散材の含有率において好適に採用することができる製造方法である。

【0075】 一方、本発明においては、金属被覆分散材を調製した後、当該金属被覆分散材を治具に充填する前に、当該金属被覆分散材に金属粉末を混合することが好ましい。このことにより、マトリックスがアルミナイド金属間化合物であるとともに、分散材の体積率がより高い複合材料を容易に製造することが可能である。

【0076】 なお、このとき使用する金属粉末の平均粒径が分散材の平均粒径の0.05~80%であることが好ましく、10~70%であることが更に好ましく、20~60%であることが特に好ましい。金属粉末の平均粒径が分散材の平均粒径の0.05%未満である場合には、金属粉末自体の入手が困難及び粉塵爆発の危険性が伴ってくる点から取り扱いが不便となり、80%超である場合には、反応の活性度が十分に高められず、生成する金属間化合物基複合材料の緻密化をなし得ることができないためである。

【0077】 なお、本発明において「平均粒径10~150μmの分散材」というときは、分散材が粒子状の場合にあっては、「平均粒径10~150μmの粒子」のことをいい、また分散材が粒子状ではなく、繊維、ウ

ィスカー等の場合にあっては、「繊維長さ/繊維径の比が150未満の場合で、繊維径が0.1~30μmの繊維、ウィスカー等」、若しくは「繊維長さ/繊維径の比が150以上の場合で、繊維径が0.5~500μmの繊維及びウィスカー等」のことをいう。

【0078】 一方、本発明の第2の側面は、分散材とマトリックスからなる複合材料であって、分散材の表面に金属被覆層が形成されてなる金属被覆分散材が調製され、当該金属被覆分散材が所定形状に調整された治具に充填され、充填された金属被覆骨とA1溶湯との反応が生起され、マトリックスが形成されてなることを特徴とする複合材料に関するものであり、上述してきた、本発明の複合材料の製造方法により製造可能である。

【0079】 また、前述の金属被覆層に代えて、金属酸化物被覆層が形成されることによっても、A1溶湯との反応が生起され、マトリックスが形成されてなることを特徴とする複合材料が提供される。

[0080]

【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例により何等制限されるものでないことはいうまでもない。

【0081】(実施例1)分散材として、平均粒径が47μmであるAl2O3粒子(粉砕粒)、金属被覆層となるNiを用意し、粒子体積率が30~80体積%、金属被覆層の量が<4~42質量%となるように、無電解メッキ処理により分散材表面に金属被覆層を形成して金属被覆分散材(金属被覆粒子)を作製した。次に、前記金属被覆粒子を所定の治具中に充填し、その上にAl(市販の純Al(Al050、純度>99.5%))を設置した。0.00133Paの真空下でしばらく保持した後、同圧力下700℃まで加熱してAlを含浸し、3分~1時間保持後に徐冷して表3に示す複合材料を製造した。

【0082】 なお、図1は分散材である $A_{12}O_{3}$ 粒子 (粉砕粒)のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。また、図2は金属被覆層(厚さ $<1~\mu$ m、使用量:4質量%)を形成した分散材である $A_{12}O_{3}$ 粒子 (粉砕粒)、図3は金属被覆層(厚さ $<1~\mu$ m、使用

量:4質量%)を形成した分散材であるAl₂O₃粒子 (粉砕粒)のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。また、図4〜図7は、実施例1において製造した 粒子体積率40体積%の複合材料のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真であって、図4は金属:金属間化合物 (体積比)=10:0、図5は金属:金属間化合物 (体積比)=5:5、図6は金属:金属間化合物 (体積比)=2:8、図7は金属:金属間化合物 (体積比)=0:10である。

【0083】 ここで、以降の表における記載中「金属:金属間化合物(体積比)」とは、XRD分析にて予め所定の体積比に調整した金属及び金属間化合物の混合

粉末を用いて検量線を作成しておき、これを元にして、マトリックス組成を変化させた試料をXRD分析することにより得られた測定結果のX線強度より算出した値を示す。ただし、本発明においてはマトリックス組成を自由変化させることが可能であるため、不可避的に存在する金属相又は金属間化合物相が残留する場合がある。従って、数値が「0」とは、XRDにてほとんどピークが確認されないものを示し、具体的には体積率で1.0%以下であることをいう。

【0084】 【表3】

粒子体積率	金属:金属間化合物(体積比)									
(体積%)	0:01	8:2	5:5	2:8	0:10	ハイブリッド型 0:10				
30					0	0				
40			0	0	0	0				
50	0	0	0	0	0	0				
60	0	0	0	0_	×	0				
70	0	0	×	×	×	0				

【0085】 表3、及び図4~7において明らかなように、 $A1_2O_3$ 粒子へのNi被覆量を変化させることにより、マトリックスを所望の組成とする複合材料を製造することができるとともに、高温曲げ強度の測定値の高い、すなわち、マトリックス全体が金属間化合物となった複合材料(金属:金属間化合物(体積比)=0:10)についても製造可能であることを確認した。

【0086】(実施例2)分散材として、平均粒径が47 μ mである $A1_2O_3$ 粒子(粉砕粒)、金属被覆層となるNiを用意し、粒子体積率が30 \sim 80体積%、金属被覆層の量が<4 \sim 42質量%となるように、無電解メッキ処理により分散材表面に金属被覆層を形成した。次いで、これに平均粒径 10μ mのNi粉末を混合させることによって金属被覆粒子と金属粉末との混合物を作製し、実施例1と同様の操作によりA1を含浸して複合材料を製造した。結果を「ハイブリッド型」として、実施

例1と同じく表3に示す。

【0087】 表3に示す通り、実施例1における製造 方法においては製造し得なかった、粒子体積率60及び 70体積%である複合材料(金属:金属間化合物(体積 比)=0:10)についても製造可能であることを確認 することができた。

【0088】(実施例3)分散材として、平均粒径が5 4μ mであるSiC、 50μ mのAlN、 47μ mの Si_3N_4 粒子(粉砕粒)、金属被覆層となるNiを用意し、粒子体積率が50体積%、金属被覆層の量が $<4\sim42$ 質量%となるように無電解メッキ処理により分散材表面に金属被覆層を形成して金属被覆粒子を作製した。次いで、実施例1と同様の操作によりAlを含浸して複合材料を製造した。結果を表4に示す。

[0089]

【表4】

分散材	金属:金属間化合物(体積比)						
(粒子体積率:50体積%)	10:0	2:8	0:10				
SiC	0	0	0				
AlN	0	0	0				
Si ₃ N ₄	0	0	0				

【0090】 表4に示す通り、各種の無機材料を分散 材とした場合においても、マトリックスの組成を任意に 変化させた複合材料を製造し得ることを確認することが できた。

【0091】 (実施例4) 分散材として、平均粒径が47 μ mである $A1_2O_3$ 、 54μ mであるSiC、 50μ mのA1N、 47μ mの Si_3N_4 粒子(粉砕粒)、金属被覆層となるTi、Nbを用意し、粒子体積率が50体

積%、金属被覆層の量がTiに関しては<2~36.5 質量%、Nbに関しては<4~53質量%となるように スパッタリングにより分散材表面に金属被覆層を形成し て金属被覆粒子を作製した。次いで、実施例1と同様の 操作によりA1を含浸して複合材料を製造した。結果を 表5に示す。

[0092]

【表5】

分散材	マトリックス	金属:金属間化合物(体積比)					
(粒子体積率:50体積%)	11992	10:0	2:8	0:10			
Al ₂ O ₃	A1-T1	0	0	0			
	Al-Nb	0	0	0			
SIC	A1-T1	0	0	0			
3.0	Al-Nb	0	0	0			
AIN	A 1 - T 1	0	0	0			
	Al-Nb	0	0	0			
Si ₃ N ₄	A1-Ti	0	0	0			
3.314	Al-Nb	0	0	_ 0			

【0093】 表5に示す通り、金属被覆層を形成する 金属に関して、Ni以外の金属であるTi、Nbを用い た場合においても、マトリックスの組成を任意に変化さ せた複合材料を製造し得ることを確認することができ た。

【0094】(実施例5)分散材として、平均粒径が47μmであるA12O3粒子(粉砕粒)、金属被覆層となるNiを用意し、粒子体積率が40~70体積%、金属被覆層の量が<4~86質量%となるように無電解メッキ処理により分散材表面に金属被覆層を形成して金属被覆粒子を作製した。次いで、実施例1と同様の操作によりA1を含浸して複合材料を製造した(試料No.1~16)。結果を表6に示す。

【0095】 なお、得られた複合材料(試料No.1~16)、及び市販材であるA2000、A6000、A7000番系のA1合金(比較例1)に関して、所定の形状の試験片を切り出し、400℃における4点曲げ試験強度(JISR 1601)の測定を行った。結果を表6に示す。ここで、試験温度として400℃を選択した理由は、含浸に用いるA1又はA1合金が比較的容

易に変形してしまい、強度が発現しにくい温度域である ためであり、得られた複合材料を構成するマトリックス の置換状況を定量的に判断することが可能となるからで ある。

【0096】 また、各複合材料から試験片を切り出し、不活性ガス雰囲気にて差動型示差熱天秤装置TG-DTA(RIGAKU製、TG8120型)を用いて熱分析を行ったところ、試料No.1~8についてはマトリックス中に存在するA1の溶解反応にともなう吸熱反応のピークが確認されたのに対して、試料No.9~16についてはA1の溶解反応にともなう吸熱反応は測定されず、合成後の生成相となるアルミナイド金属間化合物からのピークのみが測定された。すなわち、試料No.1~8についてはマトリックス中にA1が存在する金属基複合材料、また試料No.9~16についてはマトリックス全体が反応によりA1からアルミナイド金属間化合物へと完全に置換された金属間化合物基複合材料であることを確認した。

【0097】 【表6】

	分散材			金属	被費用	金属:金属 高温曲げ強度			
	材料	平均粒径	粒子体積率	材料	使用量	分散材平均粒径に対	間化合物	(400°C.	マトリックス
	43 PT	(μm)	(体積%)	423 E-1	(質量%)	する厚さ比率(%)	(体積比)	MPa)	
試料No.1	Al 203	47	70	Νi	<4	<1	10:0	64	Al (微量のAl ₃ Ni)
試料No.2	Al ₂ O ₂	47	50	Ni	<4	<1	10:0	52	Al (数量のAl ₈ NI)
試料No.3	Al ₂ O ₂	47	70	l N	10	1.5	8:2	107	AlaNiFAl
試料No.4	Al ₂ O ₃	47	50	l N	10	1.5	8:2	93	A13N1+A1
試料No.5	A1 202	47	60	Νi	24	4. 5	5:5	178	AlaNiFAI
試料No. 6	Al ₂ O ₃	47	50	NI	24	4. 5	5:5	162	AlaNi+Al
試料No.7	Al ₂ O ₃	47	60	Νi	33	7.0	2:8	254	Al _a Ni FAl
試料No.8	A1 203	47	50	NI	33	7.0	2:8	233	AlaNi FAl
試料No. 9	Al ₂ O ₅	47	50	NI	42	10.0	0:10	362	AlaNi
試料No. 10	Al ₁ O ₂	47	40	NI	42	10.0	0:10	321	AlsNi
試料No. i 1	Al ₂ O ₃	47	40	Νi	48	12.0	0:10	349	AlaNi+AlaNi2
試料No.12	A1202	47	40	Ni	57	17.0	0:10	372	AlsNiz
試料No.13	Al 203	47	40	NI	61	19.0	0:10	461	AlaNis+NiAl
試料No.14	A1,0,	47	40	Ni	69	25.5	0:10	638	NIAl
武料No. 15	A1 103	47	40	ΝI	83	45.5	0:10	512	NiAl+Ni ₈ Al
試料No.16	Al ₂ O ₃	47	40	NI	86	53.0	0:10	315	NiaAl
比較例1	.~			_	_	_	_	<50	市販材 (A2000、A6000、A7000 番系等)

【0098】 表6に示す通り、金属被覆層の量を制御することにより、生成するマトリックスの組成をAl-rich~アルミナイド金属間化合物へと任意に変化し

得ることを確認することができた。また、製造した複合 材料は、いずれも十分な高温曲げ強度を有していること を確認することができた。 【0099】(製造した複合材料に関する各種物性値の 測定及び試験)

1.物性値の測定($Al_2O_3/Al-Ni$ 系複合材料)分散材として、平均粒径が 47μ mである Al_2O_3 粒子(粉砕粒)、金属被覆層としてNi を使用し、粒子体積率が $40\sim70$ 体積%、金属:金属間化合物(体積比)=10:0、2:8、0:10である複合材料を実施例1の方法に従って製造した。次いで、各複合材料ついて、熱伝導率、熱膨張率、破壊制性値を測定した。結果を表7、8、9に示す。なお、前記各物性値の測定方法は、以下に示す通りである。また、各表の記載中、

「一」は製造未実施、「×」は複合材料化不可(製造不可)を意味する。

【0100】[熱伝導率の測定]:得られた複合材料より所定の形状の試料を切り出した後、熱定数測定装置(真空理工製:TC-7000)を用いて、レーザーフラッシュ法に従って熱伝導率を測定した。なお、測定は室温にて行った。

【0101】 [熱膨張率の測定]:得られた複合材料より所定の形状の試料を切り出した後、熱膨張計(マックサイエンス製:TD-5000S)を用いて、Arガス雰囲気中にて室温から800℃までの測定を行った。

【0102】[破壊靭性値の測定]:得られた複合材料より切り込み(ノッチ)が導入された所定の形状の試料を用い、4点曲げ試験強度を測定し、シェブロンノッチ法に従い破壊靭性値の算出を行った。

[0103]

【表7】

粒子体積率-	金属:金属間化合物(体積比)								
松月神根華	10:0	2:8	0:10						
(体積%)	熱伝導率(W/m·K)								
40	-		33						
50	73	41	31						
60		43	×						
70	49	×	×						

【表8】

粒子体積率	金属:金属間化合物(体積比)								
AT 1 HANDE	10:0	0:10							
(体積%)	融影摄率(ppm/K)								
40		_	11.7						
50	15.8	12.5	10.4						
60		11.2	×						
70	13. 4	×	×						

【0105】 【表9】

粒子体積率	金属:金属間化合物(体積比)						
ATT 1 HAVE AND	10:0	2:8	0:10				
(体積%)	破壞業	性值(MPa・	$m^{1/2}$)				
40			9.4				
50	19.3	15.4	8. 2				
60		13.7	×				
70	16.1	×	×				

【0106】 表7~9に示す通り、本発明の実施により製造した複合材料は、マトリックスの金属:金属間化合物の比率(体積比)や粒子体積率を変化させることによって、その複合材料特性が可変であることを確認することができた。

【0107】2. 物性値の測定(SiC、AlN、Si ₃N₄/Al-Ni複合材料)

分散材として、平均粒径が 54μ mであるSiC、50 μ mのA1N、 47μ mの Si_3N_4 粒子(粉砕粒)、金属被覆層としてNiを使用し、粒子体積率が50体積%、金属:金属間化合物(体積比)=10:0、2:8、0:10である複合材料を実施例3の方法に従って製造した。次いで、各複合材料ついて、高温強度、熱伝導率、熱膨張率を測定した。結果を表10に示す。なお、前記各物性値の測定方法は、既述の通りである。また、表の記載中、[-]は製造未実施を意味する。

[0108]

【表10】

[0104]

分散材		SIC			AIN			SI ₃ N ₄	
金属:金属間化合物(体積比)	10:0	2:8	0:10	10:0	2:8	0:10	10:0	2:8	0:10
高温強度 (MPa, 400°C)	61	247	378	58	221	356	67	251	392
熱伝導率 (W/mK)	193	141	123	172	121	106	_	_	
熱脚顎率(ppm/K)	11.2	9.3	8. 6	12.4	10.7	9.1	10.9	8.7	7.4

【0109】 表10に示す通り、本発明の実施により 製造した複合材料はマトリックスの金属:金属間化合物 の比率(体積比)を変化させるだけでなく、分散材の種 類を選択することによっても、任意の複合材料特性を得 ることが可能であることが確認された。

【0110】3. 耐酸化性·耐磨耗試験 (A1₂O₃/A 1-N i 系複合材料) 分散材として、平均粒径が 47μ mである $A1_2O_3$ 粒子 (粉砕粒)、金属被覆層としてNiを使用し、粒子体積率が50体積%、金属:金属間化合物(体積比)=10:0、2:8、0:10である複合材料を実施例1の方法に従って製造した。次いで、各複合材料ついて、耐酸化試験、耐磨耗試験を実施した。結果を表11、12に示す。なお、前記各物性値の測定方法は、以下に示す

通りである。また、耐磨耗試験に関しては、A1合金の中でも共晶のSi相が存在することによって耐摩耗性に優れている市販のA1合金(AC8A)についても複合材料と同様の試験を実施し、比較例2とした。

【0111】 [耐酸化試験]:得られた複合材料を大気中にて、900℃×100時間保持を行い、試験前後で

の試料の重量変化について測定を行った。

【 O 1 1 2 】 [耐磨耗試験]: 得られた複合材料より所 定の形状のサンプルを切り出し、室温にて摩擦磨耗試験 機(神鋼造機株式会社製)により耐磨耗試験を行った。

[0113]

【表11】

耐酸化試験	金属:金属間化合物(体積比)					
MIEKTURAK	10:0	2:8	0:10			
重量変化(mg/cm²)	部分溶解	部分溶解	0. 2			

[0114]

【表12】

耐磨耗試験	金属:金	属間化合物(比較例2	
	10:0	2:8	0:10	A I 合金 (A C 8 A)
磨耗損失 (mm³)	114	47	11	740

【0115】 表11、12に示す通り、本発明の実施により製造した複合材料は、耐酸化試験においてはマトリックスの金属:金属間化合物の比率(体積比)を0:10にすることにより、マトリックスが、低融点のA1からアルミナイド金属間化合物に変化するため、部分溶解を起こさず、重量変化も少ないものであった。また、耐磨耗試験においては、市販のA1合金よりも磨耗損失が低下し、更にマトリックスの金属間化合物化により、耐磨耗性が一層向上することが確認された。

【0116】(実施例6~8) 平均粒径47μmのA1203粒子(粉砕粒)を中実粒子として、及び、平均粒径約100μm、平均殻厚約1μm以下のシラスバルーン(宇部マテリアルズ製)と平均粒径約100μm、平均殻厚約5~10μmのフライアッシュバルーン(太平洋セメント製)からなる中空粒子の計3種類の分散材、並びに、金属被覆層となるNiを用意し、粒子体積率が50体積%、金属被覆層の量が4質量%以下となるように

無電解メッキ処理により分散材表面に金属被覆層を形成して金属被覆粒子を作製した。次いで、実施例1と同様の操作によりA1を含浸して複合材料を製造した(実施例6~8)。

【0117】 得られた複合材料(試料No.1~16)、及び市販のA1合金(A5052、比較例1)の各々について所定形状の試験片を切り出し、密度、比弾性率、及び熱膨張率の測定を行った。なお、密度の測定はアルキメデス法によって行い、比弾性率の測定は以下に示す方法により行った。また、図8、9は、実施例7、8の複合材料のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【0118】 [比弾性率の計算]: 前述した4点曲げ試験によりヤング率を測定し、得られた値を密度で割ることによって算出した。

[0119]

【表13】

	分散材		中空粒子の数厚	密度	此彈性率	無難要係数
	材質	形状	十三年二の政争	(g/cm²)	(GPa/(g·com²))	(ppm/10)
実施例 6	Al ₂ O ₂	中実粒子	-	3. 1	45	15
実施例?	シラスパルーン	中李粒子	<約1 µ m	1.1	12	20
実施付8	フライアッシュパルーン	中空粒子	\$95~10µm	1.3	24	15
比較何3	AI合金(A5052)		_	2. 7	20	26

【0120】 表13に示す通り、分散材として中空粒子を用いた本発明に係る多孔質複合材料(実施例7、8)は、その密度がA1合金(比較例3)の約半分であることを確認することができた。また、平均殻厚が約5~10μmである中空粒子を用いた多孔質複合材料(実施例8)は、平均殻厚が<約1μmである中空粒子を用いた多孔質複合材料(実施例7)に比して比弾性率が顕著に増加し、また、その熱膨張係数の値が、中実粒子を用いた場合(実施例6)と同レベルにまで低下している

ことが判明した。

【0121】(実施例9、10)比弾性率が顕著に増加した、実施例8で用いた平均粒径約100μm、平均殻厚約5~10μmのフライアッシュバルーン(太平洋セメント製)からなる中空粒子を分散材として、及び金属被覆層となるNiを用意し、粒子体積率が50体積%、金属被覆層の量が24質量%、及び42質量%となるように無電解メッキ処理により分散材表面に金属被覆層を形成して二種類の金属被覆粒子を作製した。次いで、実

施例1と同様の操作によりAIを含浸して複合材料を製造した(実施例9、10)。

【0122】 その結果、中空粒子を用いた場合においても、マトリックスが $A1+A1_3Ni$ の混相(実施例 9)から $A1_3Ni$ 単相(実施例10)にまで変化した多孔質複合材料の合成が可能であることが判明した。【0123】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の複合材料の製造方法によれば、各種分散材の表面に金属被覆層を形成しているために、金属被覆層とA 1 溶湯との反応が生起される。このため、従来の製造方法に比して低温、且つ、無加圧条件下で複合材料を製造することができる。また、in-situ(その場)でアルミナイド金属間化合物を合成し、また、金属被覆層の厚さと使用量を制御することにより、マトリックスをA 1、A 1とアルミナイド金属間化合物との混合物、若しくはアルミナイド金属間化合物のいずれかに適宜設定することが可能である。更に、最終製品の形状を考慮したニアネットシェイプ化が可能であることから、製造工程の削減が可能であるとともに、製造コストの削減が同時に達成される。一方、上述した製造方法に従って製造した本発明の複合材料は、所望の物理的特性を具備した複合材料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 分散材であるAl₂O₃粒子(粉砕粒)のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】 金属被覆層(厚さ $<1\mu$ m、使用量<4質量%)を形成した分散材である Al_2O_3 粒子(粉砕粒)のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】 金属被覆層(厚さ $<1\mu$ m、使用量<4質量%)を形成した分散材である Al_2O_3 粒子(粉砕粒)のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】 実施例1において製造した粒子体積率40体 積%、金属:金属間化合物(体積比)=10:0の複合 材料のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】 実施例1において製造した粒子体積率40体積%、金属:金属間化合物(体積比)=5:5の複合材料のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】 実施例1において製造した粒子体積率40体積%、金属:金属間化合物(体積比)=2:8の複合材料のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図7】 実施例1において製造した粒子体積率40体積%、金属:金属間化合物(体積比)=0:10の複合材料のミクロ組織を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】 実施例7の複合材料のミクロ組織を示す走査 型電子顕微鏡写真である。

【図9】 実施例8の複合材料のミクロ組織を示す走査 型電子顕微鏡写真である。





【図2】



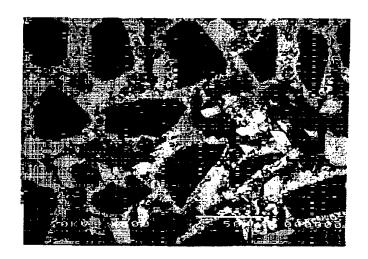
【図3】



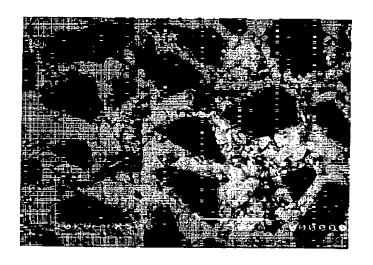
【図4】



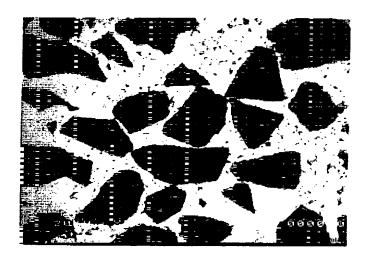
【図5】



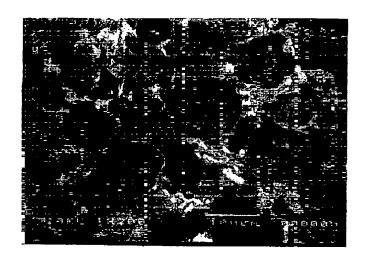
【図6】



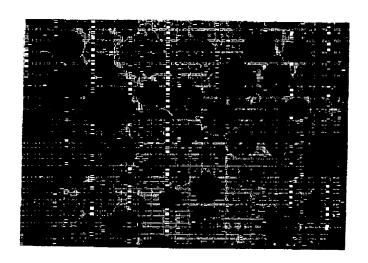
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き				
(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI		(参考)
C 2 2 C 29/12		C 2 2 C 29/12	Z	
29/16		29/16	Н	
47/10		47/10		
49/06		49/06		
// C22C 101:04		101:04		
101:14		101:14		
101:16		101:16		
101:18		101:18		
121:02		121:02		

(21))02-356754 (P2002-356754A)

(72)発明者 石川 貴浩

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日 本碍子株式会社内

(72)発明者 落合 敏正

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4K020 AA01 AA21 AC01 BA01 BB02